

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)Applicant(s): **Masato NISHIKAWA et al.**

Docket No.

2003JP307

Serial No.

10/550,110

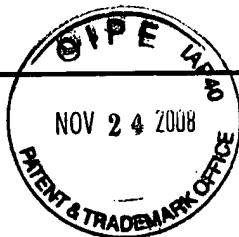
Filing Date

September 19, 2005

Examiner

EGWIM, Kelechi Chidi

Group Art Unit

1796Invention: **AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this **JP 9-244262 A - 5 Pages***(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

November 20, 2008*(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Maria T. Sanchez", written over a horizontal line.

*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244262

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/32			G 0 3 F 7/32	
7/00	5 0 2		7/00	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-83257

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 桜井 英嘉

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 上野 春夫

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54) 【発明の名称】 感光性印刷版用水性現像液

(57) 【要約】

【課題】 現像カスの凝集を防止、水質に関係なく現像速度が速く、画像再現性のバラツキが少ない、感光性印刷原版現像用の水性現像液を提供する。

【解決手段】 磷酸エステル基含有スチレンブタジエン共重合体などの親水性ポリマーを含有する感光性印刷原版の裏面を、紫外線露光機を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光し、露光していない面にネガフィルムを密着させて、この面を、前記紫外線露光機を用いて15分間露光し、ネガフィルムをはがし、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液(溶媒は水道水を使用)で未露光部分を除去し、その後、水道水をジェットノズルを用いて感光性印刷原版に噴き付けた後、送風器を用いて空気を噴き付けて乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光してレリーフ画像を作成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キレート化剤及び界面活性剤を含有する水溶液からなることを特徴とする感光性印刷版用水性現像液。

【請求項2】 印画フィルムを感光性印刷原版に密着させ印画フィルム側から活性光を照射する工程、印画フィルムを剥し、請求項1記載の水性現像液で現像して未露光部分を取り除く工程及び現像された感光性印刷原版に活性光を照射する工程を有することを特徴とする感光性印刷版の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性印刷版用の水性現像液に関する。さらに詳しくは、感光性印刷版の未露光部分を取り除きレリーフを形成させるための水性現像液に関する。

【0002】

【従来の技術】感光性印刷版は、印刷原版に印画フィルムを張り合わせ、活性光を照射して、次いで、未露光部分を溶解させまたは掻き取ってレリーフを形成させて得ることができる。未露光部分を取り除く現像においては、界面活性剤、アルカリ金属塩などが溶解した現像液が用いられている。しかし、界面活性剤水溶液などの水性現像液で現像した場合には、未露光部分から取り除かれた現像カスが凝集して、ブラシの刷毛に付着して現像速度を低下させる。また感光性印刷版面に現像カスが固着して画像再現性が低下する。また、界面活性剤等を溶解する水の水質により現像速度が大幅に変化し、画像再現性にバラツキが生じることがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、現像カスの凝集を防ぎ、水質に関係なく現像速度が速く、画像再現性のバラツキが少ない、感光性印刷版現像用の水性現像液を提供することを目的とするものである。本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、重金属を含む水質の水を溶媒として用いた水性現像液では現像速度が極端に低下すること、及びキレート化剤と界面活性剤との水溶液を現像液として用いることにより、現像速度が速くなり、且つ現像カスの凝集を阻止できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(1) キレート化剤及び界面活性剤を含有する水溶液からなることを特徴とする感光性印刷版現像用水性現像液が提供される。

【0005】本発明の水性現像液の好適な態様として以下のものが提供される。

(2) キレート化剤が水溶性のものであることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

(3) キレート化剤がポリアミノカルボン酸及びこれのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩であることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

【0006】(4) 界面活性剤がアニオン性またはノニオン性の界面活性剤であることを特徴とする前記

(1)の水性現像液。

(5) 界面活性剤が脂肪酸アルカノールアミドであることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

【0007】また、本発明によれば、(6) 印画フィルムを感光性印刷原版に密着させ印画フィルム側から活性光を照射する工程、印画フィルムを剥し、前記(1)～(5)の水性現像液で現像して未露光部分を取り除く工程及び現像された感光性印刷原版に活性光を照射する工程を有することを特徴とする感光性印刷版の製法が提供される。

【0008】本発明の製法の好適な態様として以下のものが提供される。

(7) 感光性印刷版が、親水性ポリマー、と光重合性エチレン性単量体と光重合開始剤とを含有する組成物、好適にはさらにエラストマーを含有する組成物からなるものであることを特徴とする前記(6)の製法。

(8) 親水性ポリマーが燐酸エステル基またはカルボン酸基がペンダント状に結合しているものであることを特徴とする前記(7)の製法。

【0009】(9) エラストマーがスチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体などの熱可塑性エラストマーであることを特徴とする前記(7)の製法。

【0010】(10) 現像された感光性印刷版に活性光を照射する工程の前に水性リンス液ですすぐことを特徴とする前記(6)の製法。

(11) 水性リンス液がキレート化剤を含有する水溶液であることを特徴とする前記(10)の製法。

【0011】(12) 現像された感光性印刷版を水性リンス液ですすぐ工程の後に、すすいだ感光性印刷版に空気を吹き付ける工程を行い、その後、空気を吹き付けた感光性印刷版に活性光を照射する工程を行うことを特徴とする前記(6)の製法。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の水性現像液は、界面活性剤及びキレート化剤を含有する水溶液からなるものである。

【0013】界面活性剤は、水に溶けて水の表面張力を低下させる作用を示す物質である。具体的には、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩、N-アシルグ

ルタミン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチドなどのカルボン酸塩；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリンなどのスルホン酸塩；硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアマイドの硫酸エステル塩などの硫酸エステル塩；アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩などのリン酸エステル塩のごときアニオン性界面活性剤；脂肪族アミン塩、脂肪族第4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ビリジニウム塩、イミダゾリニウム塩のごときカチオン性界面活性剤；カルボキシベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチンのごとき両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、単一鎖長ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル類；ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンスorbitol脂肪酸エステルなどのエーテルエステル類；ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエステル類；脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキサイドなどの含窒素化合物のごときノニオン性界面活性剤；また、フルオロアルキルカルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミドのごときフッ素系界面活性剤や；ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーのごとき反応性界面活性剤等を挙げることができる。これら界面活性剤のうち、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤が好適に用いられる。界面活性剤の量は、通常、水溶液濃度で0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%である。

【0014】キレート化剤は、金属イオンと結合してキ

レート化合物を形成する多座配位子を持つ化合物であり、造塩能をもつ酸性基（カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基など）または配位能をもつ原子団（アミン類、カルボニル基など）を分子構造中に有するものである。具体的には、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトロソ三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントリアミン六酢酸などのポリアミノカルボン酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩；クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸、サリチル酸、マンデル酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン酸、ロイシン酸、ジエトサル酸、ヒドロアクリル酸、リシノレイン酸、グリセリン酸、タルトロン酸、アセトキシコハク酸、シトラマル酸、ブドウ酸、デソキサル酸などのヒドロキシカルボン酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩；グリオキシル酸、マロンアルデヒド酸、スクシンアルデヒド酸、ビルビン酸、2-オキソ酪酸、アセト酢酸、レプリン酸、メソシュウ酸などのオキソカルボン酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩；ジメチルオキシム、オキシム、ジチゾン、アセチルアセトンなどを挙げることができる。油溶性のキレート化剤を用いることもできるが、水に易溶なポリアミノカルボン酸及びこれのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩が好適に用いられる。キレート化剤の量は、通常、水溶液濃度で0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、界面活性剤に100重量部に対して、通常、2~200重量部である。

【0015】本発明の現像液においては、上記界面活性剤及びキレート化剤の他に、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩などの塩基性化合物；鉍酸、キレート化合物を形成しない有機酸などの酸性化合物を配合することができる。

【0016】本発明の現像液を適用できる感光性印刷原版は特に限定されないが、水により未露光部分が溶解または膨潤するもの（水現像性を示すもの）が好適である。水現像性を示す感光性印刷原版は、通常、親水性ポリマーと光重合性エチレン性単量体と光重合開始剤とを含有する組成物、好適にはさらにエラストマーを含有する組成物からなるものである。

【0017】エラストマーとしては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体などの熱可塑性エラストマーが好適に使用される。エラストマーが配合されることにより印刷版の機械的強度バランスと水現像性とが良好になる。

【0018】また親水性ポリマーは、その分子側鎖に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})-$ 、 $>\text{PO}-$ 、 $-\text{CN}$ などの親水基、好適には $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})-$ 、 $>\text{PO}-$ のごとき燐酸エステル

基またはカルボン酸基がペンダント状に結合しているものである。親水性ポリマーが配合されていることにより、水性の現像液により印刷原版が溶解または膨潤しやすくなり、ブラシなどの掻き取り手段により印刷原版の形状が崩れるようになる。

【0019】光重合性エチレン性単量体が活性光の照射により、エラストマー及び親水性ポリマーの分子鎖間で交絡的にあるいは橋架的に重合し印刷原版を硬化させ、現像液によって形状が崩れなくなる。

【0020】光重合開始剤は活性光を照射することによりラジカルを発生するものであり、具体的にはジアセチル、ベンジル等の α -ジケトン；ベンゾイン、ヒバロイン等のアシロイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル；アントラキノン、1,4-ナフトキノン等の多核キノン；などが挙げられる。

【0021】本発明の水性現像液は以下の様にして使用される。先ず、印画フィルムを感光性印刷原版に密着させ印画フィルム側から活性光を照射する。印画フィルムは、印刷版にレリーフされるパターンを印刷したものであり、通常、露光部分が凸画像部に未露光部分が凹画像部になるのでそれに対応して必要なパターンを印刷しておく。印画フィルムを密着させる前に、感光性印刷原版の裏面に活性光を照射することが好ましい。裏面を露光することにより印刷原版の強度が増し、操作中に印刷原版が変形したりすることがなくなる。なお、印刷原版には形状を保持するためにベースフィルムとカバーフィルムが印刷原版を挟んで密着積層されているので、印画フィルム側からの露光前に前記フィルムを剥すことが好ましい。フィルムが積層された状態で露光すると活性光がフィルム部で散乱、吸収されて、活性光が十分に感光性印刷原版に到達しなくなる。裏面露光をした印刷原版の表面に印画フィルムを密着して取り付ける。隙間が空いていると画像が不鮮明になりまたは歪みが生じる。活性光の照射方法は特に限定されない。通常、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、紫外線ランプなどの照明器具を用いて行う。活性光としては、通常320～400nmの波長のものが用いられる。活性光を照射することにより印画フィルムのパターンに従って印刷原版の露光部分が硬化する。次いで、本発明の水性現像液を前記活性光を照射した後の印刷原版に接触させ、ブラシなどを用いて擦り現像する。活性光の未露光部分は硬化していないので、水性現像液が接触すると、原版を構成する感光性組成物の未露光部分が溶解または膨潤して、掻き取れるようになる。本発明の水性現像液は、通常5～80℃の温度の範囲で使用する。

【0022】現像後、感光性印刷原版は、全体を硬化させるために活性光が照射される。活性光を照射する際に、現像かすが感光性印刷原版の上面に残っていると、そのかすが活性光により硬化し印刷版面に固着し、像の

再現性が低下する。そこで、本発明の製法においては、現像後、感光性印刷原版を水性リンス液ですすぐことが好ましい。水性リンス液ですすぐ方法は特に限定されないが、水性リンス液をジェットノズルなどを用いて感光性印刷原版に噴き付けてすぐと現像カスなどを効率的に除去でき好ましい。水性リンス液としては、通常、水道水、工業用水、地下水などの水、好適には、キレート化剤を水に溶解したキレート化剤水溶液が挙げられる。キレート化剤水溶液を用いることにより現像カスの粘性が低下し版面への固着が効果的に防止できる。キレート化剤は前記水性現像液に用いることができるものと同様のものが挙げられる。

【0023】さらに送風器を用いて感光性印刷原版上面に空気を吹き付けて、印刷原版表面の水を切り、さらに現像かすを吹き飛ばすことが好ましい。水泡などが感光性印刷原版の版面に残っていると、活性光が散乱し露光むらを生じ画像再現性が低下するからである。加熱による水切り手段を採用することもできるが加熱による手段では印刷原版の寸法に誤差を生じるおそれがある。また室温下に放置しておいてもよいが、乾燥に時間を要し且つ水泡の後が残る露光むらの原因となる。

【0024】前記の工程に置ける裏面露光及び印画フィルムを密着させての露光によって印刷原版はある程度硬化しているが、一部に未硬化の部分がある。未硬化部分を残したまま印刷すると、レリーフパターンが欠けたり、画像に歪みが生じたりする。そこで、未硬化部分を完全に硬化させるために印刷原版に再度活性光を照射することが好ましい。

【0025】

【実施例】実施例を示し本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

【0026】参考例1

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体40重量部、燐酸エステル基含有スチレンブタジエン共重合体60重量部、液状ポリブタジエン50重量部、2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-1,4-ジクロロベンゼン0.2重量部を用いて150℃で均一になるまで混練した後、ニードル温度を120℃に下げ、1,6-ヘキサジオールジアクリレート10重量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート10重量部、ベンゾインメチルエーテル3重量部及びメチルヒドロキノン0.02重量部を添加してさらに混練し感光性組成物を得た。この感光性組成物をスパーサー厚み3mmで、上下が開口した枠金型に入れ、枠金型の開口部の上下に厚さ0.1mmのポリエステルフィルムを被覆し、プレス加工機を用いて110～130℃、150kgfで加熱加圧後、冷却して、総厚み3mmの感光性印刷原版を得た。

【0027】参考例2

参考例1で使用した燐酸エステル基含有スチレンブタジ

エン共重合体に代えてカルボキシル基含有スチレンブタジエン共重合体を用いた他は参考例1と同様にして感光性印刷版を得た。

【0028】比較例1

参考例1で得られた感光性印刷版の裏面を、紫外線露光機（日本電子精機製JE-A₂-SS型）を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光した。この露光により裏面を被覆していたポリエステルフィルムが接着固定される。次に、露光していない面（表面）のポリエステルフィルムをはがし、再現性評価用のネガフィルムを表面に密着させて、この面を、前記紫外線露光機を用いて15分間露光した。ネガフィルムをはがし、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%水溶液（溶媒は水道水を使用）で未露光部分を除去した。未露光部分の除去速度（現像速度）は0.03mm/分であった。その後、70℃で20分間乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光してレリーフ画像を作成した。レリーフ画像を形成した感光性印刷版を印刷機のドラムに取付、印刷を行った。印刷版面には現像かすが多数固着していた。印刷初期段階に於てインキが感光性印刷版に馴染まないうちに弾きによるまた現像かすによる画像再現性の低下が見られた。印刷枚数が増えると感光性印刷版がインキに馴染みまた現像かすが次第に取れていくので画像再現性が改善されていくが、完全な画像再現性は得られなかった。

【0029】実施例1

参考例1で得られた感光性印刷版の裏面を、紫外線露光機（日本電子精機製JE-A₂-SS型）を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光した。次に、露光していない面（表面）のポリエステルフィルムをはがし、再現性評価用のネガフィルムを表面に密着させて、この面を、前記紫外線露光機も用いて15分間露光した。ネガフィルムをはがし、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液（溶媒は水道水を使用）で未露光部分を除去した。現像速度は0.14mm/分であった。その後、水道水をジェットノズルを用いて感光性印刷版に噴き付けた後、送風器を用いて空気を噴き付けて乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光してレリーフ

画像を作成し感光性印刷版を得た。レリーフ画像を形成した感光性印刷版を印刷機のドラムに取付、印刷を行った。現像カスが若干固着しているものの、凸画像部の乱れが低減された。

【0030】実施例2

実施例1で用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液の代わりに脂肪酸アルカノールアミド2%及びニトロソ三酢酸二ソーダ0.2%水溶液（溶媒は水道水を使用）を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.17mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく、画像再現性の低下はなくなった。

【0031】実施例3

実施例1で用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液の代わりに脂肪酸アルカノールアミド1.5%及び酒石酸0.2%水溶液（溶媒は水道水を使用）を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.14mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく現像カスによる画像再現性の低下はなくなった。

【0032】実施例4

参考例2で得られた感光性印刷版を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.09mm/分であった。

【0033】実施例5

実施例1において用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液の代わりにジオクチルスルホコハク酸ソーダ1.5%及び酒石酸0.2%水溶液（溶媒は水道水を使用）を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.12mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく現像カスによる画像再現性の低下はなくなった。

【0034】

【発明の効果】本発明の水性現像液を用いることによって、感光性印刷版の現像速度が速くなる。また、現像かす及び感光性印刷版表面の粘着性が低減し、現像かすが印刷版面に固着するのが防止され、画像再現性の低下が阻止される。